



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 34 559 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 25 D 5/00
C 25 D 11/02
C 25 D 3/44

②1 Aktenzeichen: 101 34 559.3
②2 Anmeldetag: 16. 7. 2001
④3 Offenlegungstag: 6. 2. 2003

DE 101 34 559 A 1

⑦1 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦4 Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336
München

⑦2 Erfinder:
Bingel, Ulrich, 73457 Essingen, DE; Fetzer,
Hans-Jochen, 73733 Esslingen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

| | |
|----|---------------|
| DE | 197 51 256 C2 |
| DE | 198 55 666 A1 |
| DE | 37 27 591 A1 |
| DE | 23 38 063 A1 |
| DE | 21 66 843 A1 |
| DE | 2 43 722 A1 |
| DD | 2 43 723 A1 |
| US | 26 51 608 |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen mit einem nichtwässrigen oder aprotischen Dispersionsmittel. Dieses Dispersionsmittel enthält als dispergierte Phase Aluminium- und/oder Magnesiumverbindungen, wodurch entsprechende Dispersionsschichten erzeugt werden. Diese Dispersionsschicht wird in einem weiteren Schritt anodisch oxidiert. Ebenso betrifft die Erfindung Dispersionsschichten für Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Verwendung findet das Verfahren zur korrosions- und verschleißbeständigen Beschichtung von Metallen und Kunststoffen.

DE 101 34 559 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen mit einem nichtwäßrigen oder aprotischen Dispersionsmittel, das Aluminium- und/oder Magnesiumverbindungen als dispergierte Phase enthält. Durch anschließende anodische Oxidation kann eine korrosionsbeständige und verschleißbeständige harte Oberfläche erzeugt werden.

[0002] Das anodische Oxidieren hat eine hohe technische Bedeutung gewonnen, weil damit Leichtmetalle wie Magnesium oder Aluminium anodisiert werden können. Diese Verfahren haben den genannten Metallen neue Anwendungsfelder erschlossen, weil damit korrosionsbeständige, harte und nichtleitende Schichten erzeugt und in fast allen Farben eingefärbt werden können. Nicht nachverdichtete Schichten bilden außerdem eine sehr gute Grundlage für Farben, Lacke und Harze.

[0003] Für die Anodisation gibt es eine Reihe von Verfahren, wobei die Verfahren, die Schwefelsäure und/oder Chromsäure bzw. Oxalsäure beinhalten am häufigsten verwendet werden. Die Verfahren werden mit Wechsel- oder Gleichstrom betrieben und haben, je nach gewünschten Eigenschaften der Schicht, eine Betriebstemperatur von 10–95°C.

[0004] Der Aufbau der Schicht erfolgt sehr rasch wobei sich eine nahezu porenfreie dielektrische Sperrschicht und eine feinporöse Deckschicht bildet. Die letztere bildet sich aus der Sperrschicht durch Rücklösung im Elektrolyten und regeneriert sich durch die Umwandlung des Metalls zu Metalloxid mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der aus ihr die Deckschicht entsteht. Die in der Anwendung verwendeten Schichtdicken beginnen von 10 µm für mechanisch nicht beanspruchte Innenanwendungen bis zu 150 µm bei mechanisch beanspruchten bzw. korrosiv beanspruchten Teilen.

[0005] Bei der Bildung der Oxidschicht sind aber keine Einlagerungen von Dispergatanten möglich, erst nach der Anodisation können durch Einlagerungen von Farbstoffen, Pigmenten oder sonstigen Partikel in die Poren Eigenschaftsänderungen erzielt werden. Wobei es dabei nicht um reguläre Dispersionsschichten, wie es sich z. B. bei Nickel-SiC oder bei chemisch Nickel-Diamant handelt, sondern um die Auffüllung der in der Deckschicht vorhandenen Poren. Diese bei der Anodisation entstandenen Poren werden mit Farbstoffen oder Partikeln gefüllt und dann z. B. mit Heißwasser, wässrigen Salzlösungen oder "Kaltumprägung" nachverdichtet. Dabei bildet sich ein Verdichtungsbelag, der dann mechanisch oder chemisch entfernt werden kann.

[0006] Das zweite hier verwendete Verfahren ist die Abscheidung von Aluminium bzw. Magnesium aus aprotischen bzw. nichtwässrigen Lösemitteln. Beschrieben wurde die Aluminiumabscheidung zum ersten Mal in der US 2 651 608, deren Verfahren zum REAL-Verfahren weiterentwickelt wurde. Dabei wird eine Lösung von Aluminiumtrichlorid in Tetrahydrofuran mit Lithium-Aluminiumhydrid bei Raumtemperatur verwendet. Aus dieser Lösung wird dann eine feinkristalline Aluminiumschicht abgeschieden. Alternativ dazu wurde ein Elektrolyt entwickelt, in dem Aluminiumtriethyl und Natriumfluorid in Toluol eingesetzt wurde. Dieses Verfahren wurde zum SIGAL-Verfahren (DE 11 46 258, DE 11 14 330, DE 198 55 666 A1) weiterentwickelt. Dieses Verfahren arbeitet bei ca. 100°C und scheidet auch feinkristalline Schichten ab. Es gibt noch andere Verfahrensvarianten, die aber alle entweder mit Aluminiumalkylen bzw. Aluminiumhydriden arbeiten. Der Nachteil aller dieser Verbindungen ist, daß sie pyrophor sind und unter Argonschutzgas gehandhabt werden müssen.

[0007] Aus einer Magnesium-Grignard-Verbindungen

lassen sich Magnesiumschichten abscheiden (DD 243 722 A1 und DD 243 723 A1).

[0008] Bei der Auftragung von Dispersionen mit den hier beschriebenen Verfahren haben die Dispersionsstoffe nur temporäre Wirkung, da sie nur auf der Oberfläche bzw. in den Rissen eingelagert werden. Nach einer gewissen Belastungszeit werden diese Stoffe wieder ausgetragen.

[0009] Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Dispersionsschichten hoher Härte, die korrosions- und verschleißbeständig sind, bereitzustellen. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch die erfindungsgemäße Dispersionschicht für Substrate mit den Merkmalen des Anspruchs 13 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In den Ansprüchen 18 und 19 ist die Verwendung des Verfahrens beschrieben.

[0010] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen in zwei Verfahrensschritten bereitgestellt.

a) Zunächst erfolgt eine galvanische Abscheidung der Beschichtung mit einem nichtwäßrigen oder aprotischen Dispersionsmittel, das Aluminium- und/oder Magnesiumverbindungen enthält. Zusätzlich ist eine dispergierte Phase enthalten.

b) Im Anschluß erfolgt eine anodische Oxidation der abgeschiedenen Beschichtung. Mit diesen Verfahren kann bei der Dispersionsabscheidung eine dispergierte Phase, zu der z. B. Hartstoffe, Schmierstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente zählen, in die Schicht direkt eingelagert werden. Wenn die dispergierte Phase direkt in die Schicht eingebaut wird und im Anschluß anodisiert wird, können damit Schichteigenschaften, wie z. B. die Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, dauerhaft erhalten werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens erfolgt eine gleichmäßige Verteilung der dispergierten Phase im Dispersionsmittel durch Rühren, Inertgas-Einleitung und/oder Ultraschall. Dadurch wird die dispergierte Phase im Dispersionsmittel in Schwebe gehalten, so daß beim Abscheidevorgang eine gleichmäßige Zusammensetzung der Beschichtung resultiert.

[0012] Als dispergierte Phase werden bevorzugt Hartstoffe und hierunter besonders bevorzugt Diamant, Siliziumcarbid oder Zirkoniumoxid eingesetzt. Das Siliziumcarbid und Diamant wird dabei bevorzugt in einer Korngröße zwischen 0,5 und 10 µm und einer Konzentration zwischen 0,5 und 250 g/l (bezogen auf das Dispersionsmittel) eingesetzt. Bei Verwendung von Zirkoniumoxid wird dieses bevorzugt in einer Größe zwischen 5 und 20 nm sowie in einer Konzentration zwischen 0,5 und 300 g/l (bezogen auf das Dispersionsmittel) eingesetzt.

[0013] Ebenso ist es möglich, als dispergierte Phase Schmierstoffe, wie z. B. Graphit, PTFE, Molybdänsulfid oder kubisches Bornitrid eingesetzt werden. Ebenso ist es aber möglich, als dispergierte Phase Farbstoffe und/oder Pigmente zu verwenden.

[0014] Die hier aufgezählten verschiedenen dispergierten Phasen können sowohl einzeln als auch in Kombination untereinander eingesetzt werden, um unterschiedliche Eigenschaftsprofile umzusetzen.

[0015] Zur Erzeugung von Aluminiumdispersionsschichten erfolgt die galvanische Abscheidung bevorzugt mittels Aluminium-Anoden aus einer Elektrolytlösung, die Aluminiumchlorid und Lithium-Aluminiumhydrid enthält.

[0016] Für die Abscheidung einer Magnesium-Dispersi-

onsschicht erfolgt die galvanische Abscheidung mittels Magnesium-Anoden aus einer Elektrolytlösung, die Magnesium-Grignard-Verbindungen enthält.

[0017] Der zweite Verfahrensschritt, die anodische Oxidation, wird bevorzugt mit einer Säure als Elektrolyt durchgeführt. Zu diesen Säuren zählen bevorzugt Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure mit Tetraborat und Sulfaminsäure.

[0018] Ebenso ist es aber auch möglich die anodische Oxidation mit einem alkalischen Elektrolyten durchzuführen. Hierzu wird eine entsprechende Menge Ammoniak verwendet.

[0019] Bevorzugt wird die anodische Oxidation mit Wechselstrom betrieben. Es ist aber ebenso möglich die Oxidation mit einem Gleichstrom-Verfahren durchzuführen.

[0020] Erfindungsgemäß wird eine Dispersionsschicht bereitgestellt, in der unterschiedliche dispergierte Phasen, wie Hartstoffe, Schmierstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente, gleichmäßig verteilt, eingebaut sind. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den bislang bekannten Dispersions-schichten, da bei diesen die dispergierte Phase lediglich an der Oberfläche der Schicht eingebaut ist.

[0021] Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Dispersions-schicht liegt bevorzugt zwischen 10 und 150 µm und besonders bevorzugt zwischen 50 und 100 µm.

[0022] Die Beschichtung kann auf beliebigen Substraten aufgebracht sein. Hierzu zählen z. B. Stahl, Buntmetall, Edelmetall aber auch Kunststoff. Dabei können bei den metallischen Substraten die Korrosions- und Verschleißbeständigkeit erhöht werden. Die so abgeschiedenen Dispersions-schichten hoher Härte können aber ebenso elektrisch isolierend wirken. Für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten steht besonders die Verschleißbeständigkeit im Vordergrund.

[0023] Anhand der folgenden Figuren und des folgenden Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand nochmals näher erläutert werden, ohne diesen dadurch auf diese zu beschränken.

[0024] Fig. 1 zeigt den apparativen Aufbau für die galvanische Abscheidung der Dispersionsbeschichtung. Diese wird in einem Elektrolytbehälter (1), das hier als geschlossenes System dargestellt ist, durchgeführt. In diesem befindet sich eine Aluminium-Elektrolytlösung (2), die die dispergierte Phase enthält. In diese Lösung taucht das zu beschichtende Bauteil (3). Dieses Bauteil ist als Kathode geschaltet. Gleichzeitig taucht eine Aluminium-Anode (4) in die Lösung ein. Beide Elektroden sind über die Stromversorgung (5) verbunden. Zusätzlich wird in die Lösung ein Rührer (6) eingetaucht, der für eine gleichmäßige Verteilung der dispergierten Phase in der Elektrolytlösung sorgt.

[0025] Fig. 2 zeigt den zweiten Verfahrensschritt, die anodische Oxidation der abgeschiedenen Schicht. In dem Elektrolytbehälter (1) befindet sich ein Eloxal-/Anodisier-Elektrolyt. In dieser Elektrolytlösung taucht eine Kathode (3) sowie das Bauteil mit der in Fig. 1 beschriebenen Dispersions-schicht (4) ein, das als Anode fungiert. Beide Elektroden sind auch hier über einen Gleichrichter (5) verbunden. Der Rührer (6) sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung der Elektrolytlösung. Über eine weitere Öffnung (7) des Elektrolytbehälters kann zusätzlich Luft in die Elektrolytlösung eingeblasen werden.

[0026] In Fig. 3a ist die erfindungsgemäße abgeschiedene Dispersionsschicht dargestellt. Diese Dispersionsschicht (1) ist auf dem Bauteil (2) aufgetragen. In Fig. 3b ist das beschichtete Bauteil nach der anodischen Oxidation dargestellt. Die Aluminiumoxid-Schicht (3) weist hierbei die gleichmäßig eingelagerte dispergierte Phase auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen durch
 - a) eine galvanische Abscheidung der Beschichtung mit einem nichtwässrigen oder aprotischen Dispersionsmittel, enthaltend Aluminium- und/oder Magnesiumverbindungen sowie eine dispergierte Phase und sich daran anschließend
 - b) eine anodische Oxidation der abgeschiedenen Schicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine gleichmäßige Verteilung der dispergierten Phase im Dispersionsmittel durch Rühren, Inertgas-Einleitung und/oder Ultraschall hergestellt wird.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase Hartstoffe, z. B. Diamant, Siliciumcarbid, oder Zirkoniumoxid, enthält.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumcarbid in einer Korngröße zwischen 0,5 und 10 µm und einer Konzentration zwischen 0,5 und 250 g/l eingesetzt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Zirkoniumoxid in einer Korngröße zwischen 5 und 20 nm und einer Konzentration zwischen 0,5 und 300 g/l eingesetzt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase Schmierstoffe, z. B. Graphit, PTFE, Molybdänsulfid oder kubisches Bornitrid, enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase Farbstoffe und/oder Pigmente enthält.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die galvanische Abscheidung mittels Aluminium-Anoden aus einer Elektrolytlösung enthaltend Aluminiumchlorid und Lithium-Aluminiumhydrid erfolgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die galvanische Abscheidung mittels Magnesium-Anoden aus einer Elektrolytlösung enthaltend Magnesium-Grignardverbindungen erfolgt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der anodischen Oxidation der Elektrolyt eine Säure ausgewählt aus der Gruppe Chrom-, Schwefel-, Phosphor-, Oxalsäure, Borsäure mit Tetraborat und Sulfaminsäure enthält.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation mit einem alkalischen Elektrolyten, z. B. durch Zusatz von Ammoniak, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation mit Wechsel- und/oder Gleichstrom betrieben wird.
13. Dispersionschicht für Substrate hergestellt mit dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht als Dispersionsstoff einen Hartstoff, z. B. Siliciumcarbid, Diamant oder Zirkoniumoxid, enthält.
14. Dispersionsschicht nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht als Dispersionsstoff einen Schmierstoff, z. B. Graphit, PTFE, Molybdänsulfid oder kubisches Bornitrid, enthält.
15. Dispersionsschicht nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass

die Schicht als Dispersionsstoff Farbstoffe oder Pigmente enthält.

16. Dispersionsschicht nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Dispersionsschicht zwischen 10 und 150 μm und bevorzugt zwischen 50 und 100 μm beträgt.

17. Dispersionsschicht nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe Stahl, Buntmetall, Edelmetall und Kunststoff.

18. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur korrosions- und verschleißbeständigen Beschichtung von Stahl, Buntmetall und/oder Edelmetall.

19. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur verschleißbeständigen Beschichtung von Kunststoff.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

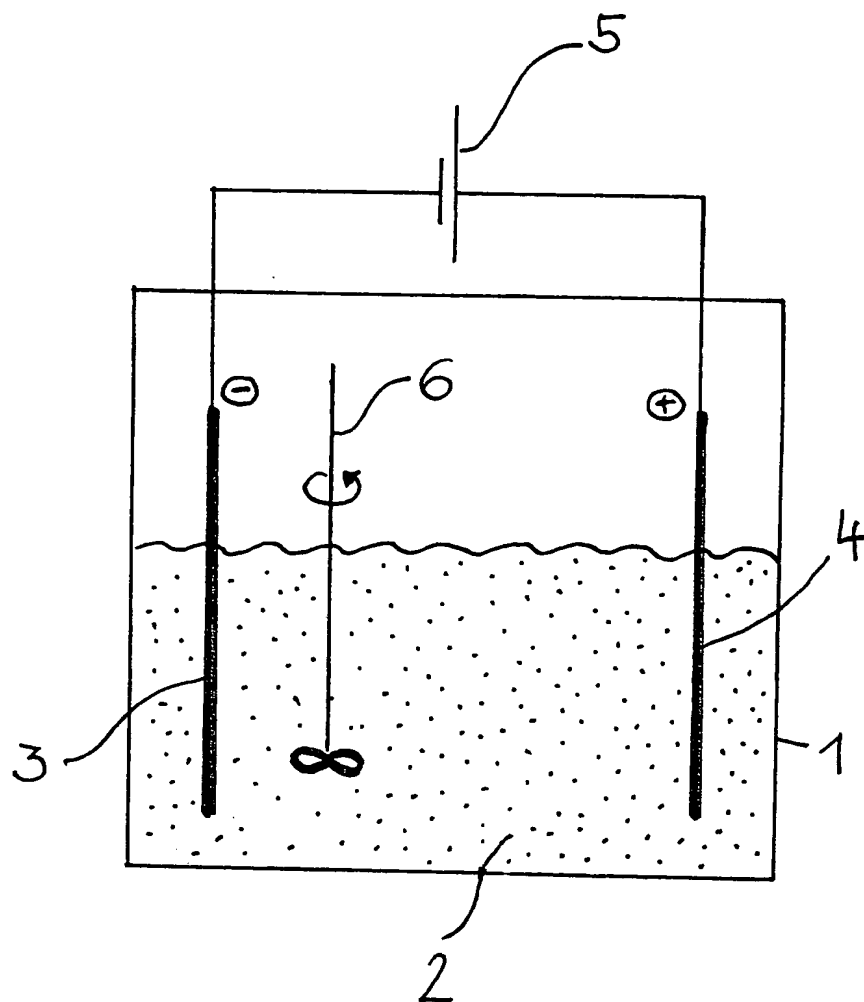


FIG. 1

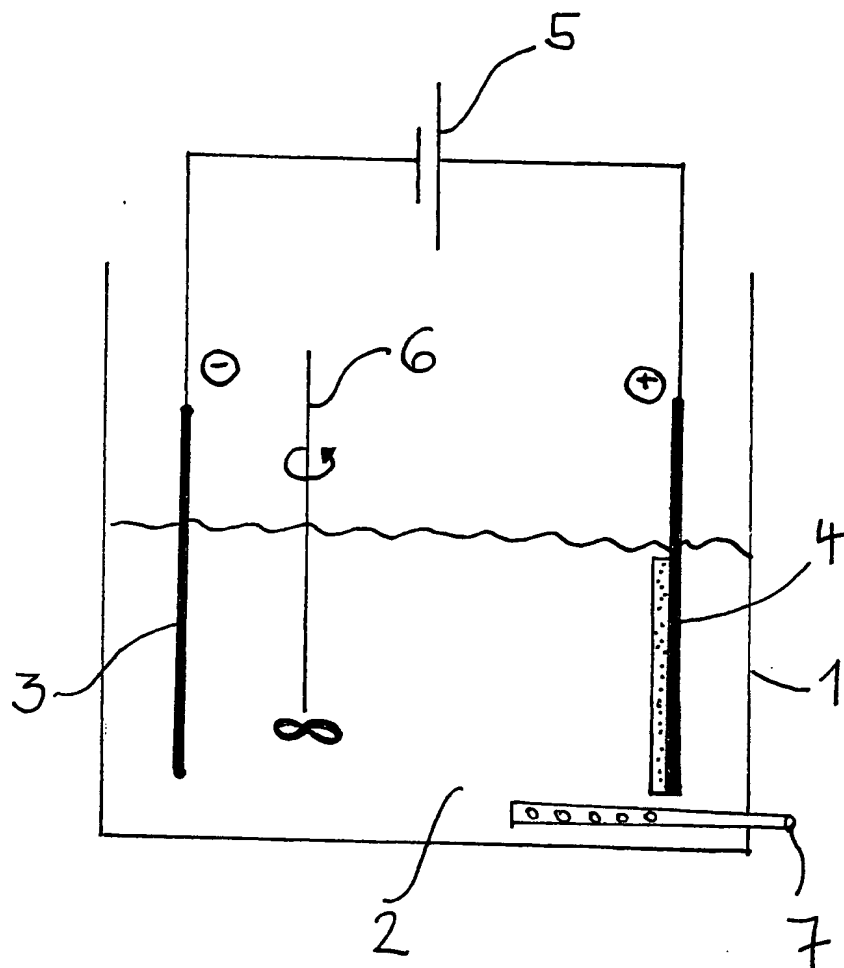


FIG. 2

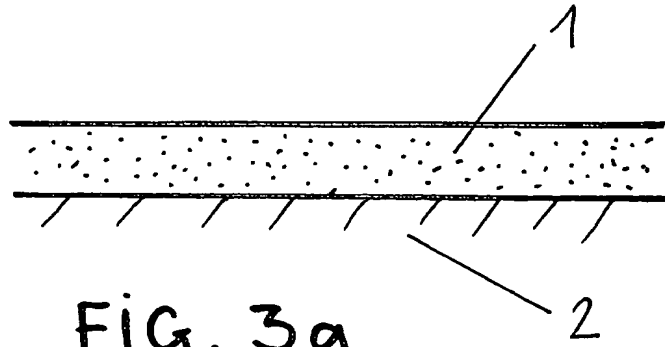


FIG. 3a

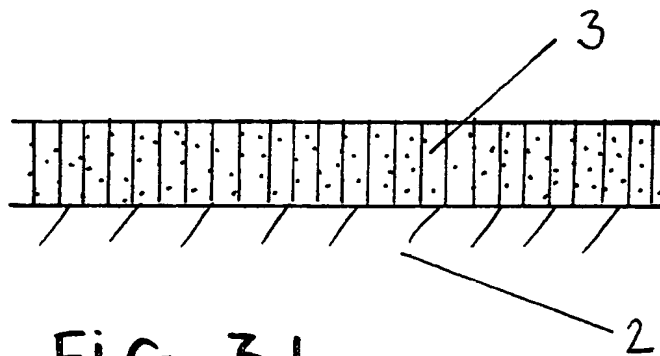


FIG. 3b